



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 118679

(13) C2

(51) МПК

C01B 21/22 (2006.01)

C01B 21/26 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2016 00960	(72) Винахідник(и): Савенков Анатолій Сергійович (UA), Масалітіна Наталія Юріївна (UA)
(22) Дата подання заявки: 05.02.2016	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.02.2019	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: SU 1342877 A1, 07.10.1987 RU 222786 C1, 27.04.2004 RU 2214863 C1, 27.10.2003 GB 1236819 A, 23.06.1971 CH 565712 A5, 29.08.1975 JP H05139710 A, 08.06.1993 Slavinskaya E.M. Studies of the mechanism of ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn- Bi-O/ α -Al ₂ O ₃ catalyst / E.M. Slavinskaya, S.A. Veniaminov, P. Notté [et al.] // J. Catal. - 2004. - V. 222, N. 1. - P. 129–142
(41) Публікація відомостей про заявку: 26.09.2016, Бюл.№ 18	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.02.2019, Бюл.№ 4	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ НІТРОГЕНУ (I) ОКСИДУ**(57) Реферат:**

Винахід належить до галузі хімічної промисловості. Спосіб отримання нітрогену (I) оксиду N₂O окисненням амоніаку киснем повітря в рухомому шарі каталізатора на основі оксидів MnO₂, Bi₂O₃, CuO, CeO₂. Спосіб здійснюють у висхідному потоці каталізатора з концентрацією 5-8 мас. %, розміром часток 0,04-0,06 мм, часу знаходження в зоні реакції 5-7 с при температурі 330-350 °С та швидкістю газокаталізаторного потоку 3-6 м/с. Спосіб дозволяє підвищити ступінь перетворення амоніаку до N₂O в кінцевий продукт до 92,5-93,5 % отримано за рахунок проведення процесу у висхідному потоці селективного каталізатора за пропонованих технологічних умов.

UA 118679 C2

Винахід належить до галузі хімічної промисловості і може бути використаний для виробництва нітрогену (I) оксиду - закису азоту шляхом окислення амоніаку киснем повітрям. Нітрогену (I) оксид знаходить широке застосування в різних областях народного господарства: напівпровідниковій, медичній, харчовій і хімічній промисловості як м'який окислювач для отримання різних кисневмісних вуглеводнів.

Відомі способи отримання нітрогену (I) оксиду, що засновані на селективному окисленні амоніаку (NH_3) молекулярним киснем O_2 , проводять у присутності різних каталізаторів на основі оксидів металів за температур 200-500 °C і тиску до 20 атм.

Спосіб отримання нітрогену (I) оксиду шляхом селективного окислення амоніаку, де початкову реакційну газову суміш, що містить амоніак і молекулярний кисень, пропускають через шар відповідного каталізатора, внаслідок чого отримують газову суміш продуктів реакції, що містить, в основному, нітрогену (I) оксид, нітрогену (II) та (IV) оксиди, пари води, молекулярний кисень O_2 та молекулярний нітроген N_2 [1]. Далі з газової суміші продуктів реакції після її охолодження виділяють воду шляхом конденсації, а неконденсовану газову суміш розділяють на дві частини, одну з яких направляють в початкову реакційну суміш, а іншу - на виділення чистого нітрогену (I) оксиду. Спосіб здійснюють з концентрацією амоніаку на вході в шар каталізатора не вище 10-15 об. %, щоб уникнути попадання в межі вибуховості системи амоніак - кисень.

Недоліком вказаного способу є те, що отримувана при цьому газова суміш продуктів реакції крім нітрогену (I) оксиду містить значну кількість небажаних домішок - нітрогену (II) і (IV) оксидів (NO , NO_2) і кисню; а також високі енергетичні витрати на стадіях охолодження-конденсації і випаровування аміачної води, що підвищує вартість виробництва нітрогену (I) оксиду.

Найбільш близьким до запропонованого винаходу за технічною сутністю і результатом, який досягається, є спосіб отримання нітрогену (I) оксиду шляхом окиснення амоніаку киснем у присутності оксидного каталізатора [2]. Процес здійснюють в псевдозрідженому шарі каталізатора шляхом подачі в нижню частину шару першого реакційного потоку, що містить переважно кисень, а в середню частину шару каталізатора - другого реакційного потоку, що містить переважно амоніак, причому відстань між точками введення цих потоків складає 1-70 % від висоти шару каталізатора. Кисень подають в реактор, що є металевою трубкою, в якому знаходиться марганець-вісмутовий каталізатор, нанесений на Al_2O_3 ($\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). Амоніак вводять вище за точку введення кисню в псевдозріджений шар. Загальна висота розширеного шару псевдозрідженого каталізатора складає в робочих умовах 135 см, киснева автосона займає $10/135 \approx 7,4$ % об'єму розширеного шару каталізатора. Трубка з каталізатором знаходиться усередині киплячого шару кварцового піску, який продувається повітрям, що забезпечує інтенсивне відведення тепла реакції. Температуру шару каталізатора підтримують на рівні 350 °C. Далі потік продуктів реакції, що містить неперетворений амоніак і кисень, перед виділенням з нього цільового продукту пропускають через нерухомий шар каталізатора окиснення амоніаку в нітрогену (I) оксид. Цей спосіб окиснення амоніаку технічним киснем по найбільшій кількості схожих з пропонуваним способом ознак був прийнятий за найближчий аналог винаходу. Недоліком способу-найближчого аналогу є достатньо низький ступінь окиснення амоніаку до нітрогену (I) оксиду ($\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 87$ %) та високий ступінь окиснення амоніаку до нітрогену (II) оксиду ($\alpha_{\text{NO}} = 1,1$ %), додатковий ступінь у вигляді нерухомого шару каталізатора окиснення амоніаку в нітрогену (I) оксид, а також висока енергоємність одержання технічного кисню. Для усунення вказаних недоліків запропоновано спосіб отримання нітрогену (I) оксиду окисненням амоніаку киснем повітря у висхідному циркулюючому потоці каталізатора за температури 330-340 °C і лінійної швидкості потоку 3-6 м/с. У висхідному потоці частинки каталізатора руйнуються, і каталізатор стає полідисперсним. Проте зміна початкового гранулометричного складу каталізатора практично не змінює швидкості руху полідисперсних частинок, тому зберігається оптимальний час контакту. Лінійна швидкість газового потоку безпосередньо впливає на вихід нітрогену (I) оксиду. Час перебування каталізатора і сировини в такому реакторі складає 5-7 с, і цього цілком достатньо (при певній активності каталізатора) для завершення основних процесів перетворення цільових продуктів до нітрогену (I) оксиду N_2O та молекулярного нітрогену N_2 . За лінійної швидкості менше 2,5 м/с і більше 7 м/с вихід нітрогену (I) оксиду знижується на 1-2 %. Процес ведуть за оптимальної концентрації твердої фази каталізатора в газовому потоці, яка дорівнює 5-8 мас. %, з розмірами частинок каталізатора 0,004-0,006 мм.

Відмінними ознаками винаходу є здійснення процесу окиснення амоніаку у висхідному потоці каталізатора, що забезпечує стабільно високий вихід нітрогену (I) оксиду N_2O на рівні 92,5-93,5 % та низький вихід нітрогену (II) оксиду NO на рівні 0,025-0,06 %, за рахунок інтенсифікації масообміну між газовим потоком і каталізатором.

Суть способу полягає в наступному:

Амоніак і повітря за температури 100-130 °C (залежно від вживаного каталізатора), подають у змішувач, а потім у реактор. Газ підхоплює каталізатор і транспортує його вгору по реактору. У реакторі за оптимальної температури 330-340 °C (залежно від каталізатора), за концентрації твердої фази каталізатора в газовій суміші 5-8 %, перебігає реакція окиснення амоніаку до нітрогену (I) оксиду. Після виходу з реакційної зони газокаталізаторний потік подають до сепаратора, де відбувається відділення газової суміші продуктів реакції від твердих частинок каталізатора. Далі газовий потік продуктів реакції направляють на виділення нітрогену (I) оксиду відомими способами. Після сепаратора можна проводити регенерацію каталізатора продуванням повітрям або заміну каталізатора. Процес можна проводити як за атмосферного, так і за підвищеного тиску.

На кресленні представлено схему запропонованого способу отримання нітрогену (I) оксиду.

На кресленні показана схема здійснення запропонованого способу окиснення амоніаку до нітрогену (I) оксиду. Очищена аміачно-повітряна суміш (ABC) надходить в змішувач (1), куди подається регенований каталізатор після регенератора (4), далі газокаталізаторна суміш подається в реактор (2), де відбувається окиснення амоніаку до нітрогену (I) оксиду. Свіжий каталізатор може подаватися в регенератор з живильного пристрою, в якому каталізатор готують і очищають від каталізаторного пилу. Відпрацьований каталізатор виводиться з реактора (2) до сепаратора (3). Сепаратор (3), який призначений для відділення каталізатора від газу, є циклоном, в який вмонтований спеціальний фільтр для запобігання виносу каталізаторного пилу. При необхідності відпрацьований каталізатор направляють на регенератор (4), а потім знову повертають в цикл. Крім того, за необхідності можливо додавати в регенератор свіжий каталізатор.

При проходженні через каталізатор реакційний потік перетворюється на газову суміш продуктів реакції, що містить в основному нітрогену (I) оксид N_2O , молекулярний нітроген N_2 та пари води. Газовий потік продуктів реакції виводять для виділення цільового продукту - нітрогену (I) оксиду відомими способами, після видалення інертів та NO_x нітрогену (I) оксиду направляється споживачу.

Запропонований винахід ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1. Отримання нітрогену (I) оксиду здійснюють таким чином. Окиснення амоніаку ведуть на марганець-вісмутовому оксидному каталізаторі, що містить оксиди церію і міді як промотори, з розміром частинок 0,04-0,06 мм. Амíачно-повітряну суміш, з концентрацією каталізатора в газокаталізаторній суміші 5 %, з температурою 100 °C подають в реактор зі швидкістю 2,0 м/с. Підхоплюючи каталізатор, газовий потік проходить реактор, де за температури 340 °C відбувається окиснення амоніаку до нітрогену (I) оксиду N_2O . Температуру шару каталізатора підтримують на рівні 340 °C за рахунок тепла реакції. При безперервному веденні процесу на виході з реактора ступінь перетворення до N_2O дорівнює $\alpha_{N_2O} = 92,5 \%$, ступінь перетворення до NO дорівнює $\alpha_{NO} = 0,035 \%$, ступінь перетворення NH_3 дорівнює $X_{NH_3} = 99,9 \%$. Потік продуктів реакції, що виходить з реактора, направляють для виділення цільового продукту - нітрогену (I) оксиду відомими методами.

Приклад 2. Спосіб проводять аналогічно прикладу 1. Амíачно-повітряну суміш подають в реактор із швидкістю 3,0 м/с.

Приклад 3. Спосіб проводять аналогічно прикладу 1. Амíачно-повітряну суміш подають в реактор із швидкістю 4,0 м/с.

Приклад 4. Спосіб проводять аналогічно прикладу 1. Амíачно-повітряну суміш подають в реактор із швидкістю 5 м/с.

Приклад 5. Спосіб проводять аналогічно прикладу 1. Амíачно-повітряну суміш подають в реактор із швидкістю 7 м/с.

Приклад 6. Спосіб проводять аналогічно прикладу 1. Амíачно-повітряну суміш, з концентрацією каталізатора в газокаталізаторній суміші 6 %, подають в реактор із швидкістю 4,0 м/с.

Приклад 7. Спосіб проводять аналогічно прикладу 1. Амíачно-повітряну суміш, з концентрацією каталізатора в газокаталізаторній суміші 7 %, подають в реактор із швидкістю 4,0 м/с.

Приклад 8. Спосіб проводять аналогічно прикладу 1. Амíачно-повітряну суміш, з концентрацією каталізатора в газокаталізаторній суміші 8 %, подають в реактор із швидкістю 4,0 м/с.

Приклад 9. Спосіб проводять аналогічно прикладу 1. Аміачно-повітряну суміш, з концентрацією каталізатора в газокаталізаторній суміші 10 %, подають в реактор із швидкістю 4,0 м/с.

Приклад 10. Спосіб проводять аналогічно прикладу 1.

5 Аміачно-повітряну суміш, з концентрацією каталізатора в газокаталізаторній суміші 6 %, подають в реактор із швидкістю 4,0 м/с. Температуру шару каталізатора підтримують на рівні 320 °С.

Приклад 11. Спосіб проводять аналогічно прикладу 1.

10 Аміачно-повітряну суміш, з концентрацією каталізатора в газокаталізаторній суміші 6 %, подають в реактор із швидкістю 4,0 м/с. Температуру шару каталізатора підтримують на рівні 330 °С.

Приклад 12. Спосіб проводять аналогічно прикладу 1.

15 Аміачно-повітряну суміш, з концентрацією каталізатора в газокаталізаторній суміші 6 %, подають в реактор із швидкістю 4,0 м/с. Температуру шару каталізатора підтримують на рівні 350 °С.

В таблиці надано порівняльну характеристику способів отримання N₂O

Таблиця

Порівняльна характеристика способів отримання N₂O

№	Найменування	Ступінь перетворення до N ₂ O, α _{N₂O} , %	Ступінь перетворення до NO, α _{NO} , %	Ступінь перетворення до NH ₃ , α _{NH₃} , %	Лінійна швидкість, м/с	Концентрація каталізатора, %	T, °C
1	Найближчий аналог	87,0	1,1	99,2	0,55	-	350
2	Приклад 1	92,5	0,03	99,8	2	5	340
3	Приклад 2	92,5	0,035	99,85	3	5	340
4	Приклад 3	93,5	0,025	99,9	4	5	340
5	Приклад 4	93,0	0,05	99,8	5	5	340
6	Приклад 5	91,0	0,06	99,75	7	5	340
7	Приклад 6	93,4	0,03	99,85	4	6	340
8	Приклад 7	93,4	0,035	99,95	4	7	340
9	Приклад 8	93,3	0,045	99,9	4	8	340
10	Приклад 9	93,2	0,05	99,85	4	10	340
11	Приклад 10	93,0	0,05	99,9	4	6	320
12	Приклад 11	92,5	0,045	99,9	4	6	330
13	Приклад 12	92,0	0,055	99,85	4	6	350

20 Аналіз даних таблиці показує, що підвищення ступеню перетворення амоніаку до N₂O в кінцевий продукт порівняно з найближчим аналогом 86-87 % до 92,5-93,5 % отримано за рахунок проведення процесу у висхідному потоці селективного каталізатора за пропонованих технологічних умов.

Джерела інформації:

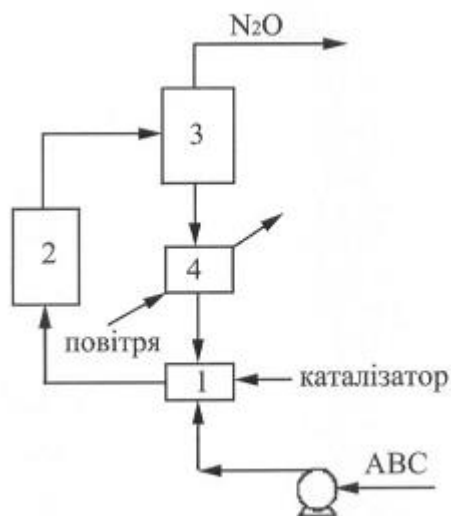
25 1. Patent US 5849257. Process for preparation of nitrous oxide // K. Fujiwara, H. Nakamura, H. Kato, S. Yoshinaga, K. Wakimura; заявник та власник патенту A Mitsui Chemicals, Inc., Japan. - заявл. 31.03.97, опубл. 15.12.1998.

30 2. Патент РФ № 2227786, МПК C05B 11/04. Способ получения закиси азота. // Носков А.С., Золотарський І.А., Кашкин В.Н. и др.; заявитель и собственник патента Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук - заявл. 16.06.2003, опубл. 27.04.2004.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

35 Спосіб отримання нітрогену (І) оксиду N₂O окисненням амоніаку киснем повітря в рухомому шарі каталізатора на основі оксидів MnO₂, Bi₂O₃, CuO, CeO₂, який **відрізняється** тим, що процес

здійснюють у висхідному потоці каталізатора з концентрацією 5-8 мас. %, розміром часток 0,04-0,06 мм, часу знаходження в зоні реакції 5-7 с при температурі 330-350 °С та швидкістю газокаталізаторного потоку 3-6 м/с.



Комп'ютерна верстка В. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601